

REACTION TUBE FOR CARRYING OUT EXOTHERMIC GAS REACTION, ESPECIALLY METHANATION BY HETEROGENEOUS CATALYST ACTIVITY

Patent number: JP59133293

Publication date: 1984-07-31

Inventor: HAINRITSUHI YOOZEFU RUUDORUFU;
MANFUREETO FUORUUERUKU; RAINHARUTO
MENTSUERU; BERUNTO HEERAIN

Applicant: KERNFORSCHUNGSSANLAGE JUELICH; RHEINISCHE
BRAUNKOHLENW AG

Classification:

- International: B01J8/06; C07C1/04; B01J8/02; C07C1/00; (IPC1-7):
B01J8/06; C07C1/02; C07C9/04; C10K3/04

- european: B01J8/06; C07C1/04B2

Application number: JP19830241084 19831222

Priority number(s): DE19823247821 19821223

Also published as:

G B2132111 (A)
F R2538265 (A1)
DE 3247821 (A1)

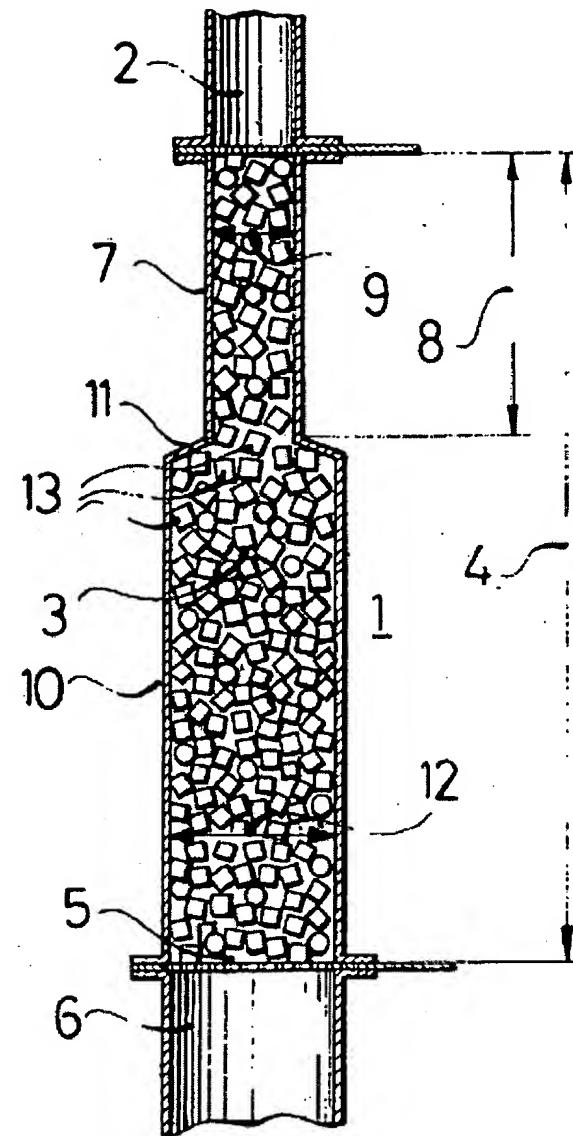
[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59133293

Abstract of corresponding document: GB2132111

A reaction tube (1) for carrying out reaction between components of a reaction gas is filled with solid catalyst particles (3). The tube is subdivided into two successive sections, and in the upstream section (7) the ratio of the hydraulic tube diameter to the "equivalent diameter" of the catalyst particles (a dimension equal to the diameter of a sphere of corresponding volume) is smaller than the corresponding ratio for the downstream section (10) of the reaction tube. Additionally the upstream section (7) cooled, and is given a length such that the gas in it after reaching a maximum permissible reaction temperature can be cooled sufficiently prior to entering the downstream section (10) that the temperature in the downstream section remains below the maximum permissible temperature. The hydraulic tube diameter may be varied by mixing filler bodies with the catalyst. The reaction tube is especially suited to a methanation reaction performed on a synthesis gas containing carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen.

BEST AVAILABLE COPY



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-133293

⑮ Int. Cl.³
 C 10 K 3/04
 B 01 J 8/06
 C 07 C 1/02
 9/04

識別記号

府内整理番号
 6561-4H
 7202-4G
 7375-4H
 7375-4H

⑯公開 昭和59年(1984)7月31日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭不均等な触媒の作用による発熱気体反応、特にメタン化反応を実施するための反応管

⑮特 願 昭58-241084

⑯出 願 昭58(1983)12月22日

優先権主張 ⑭1982年12月23日 ⑮西ドイツ
 (DE) ⑯P3247821.6

⑰發明者 ハインリッヒ・ヨーゼフ・ルードルフ・シーバーン
 ドイツ連邦共和国ニーデルツィール・リアテンストラーセ3

⑰發明者 マンフレート・フォルウェルク
 ドイツ連邦共和国エルケレンツ

・アーヒエネル・ストラーセ11
 2

⑰發明者 ラインハルト・メンツエル
 ドイツ連邦共和国ユーリッヒ・ジーメンスストラーセ35

⑯出願人 ケルンフォルシュングスアンラーゲ・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル
 ハフツング
 ドイツ連邦共和国ユーリッヒ
 (番地無し)

⑯代理 人 弁理士 江崎光好 外1名
 最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

不均等な触媒の作用による発熱気体反応、特にメタン化反応を実施するための反応管

2. 特許請求の範囲

1) 反応管の中に堆積された固体触媒粒子を有し、該堆積は固体触媒の所で反応した反応ガスにより貯流可能であり、そして外側から冷却され並びに反応ガスを導き出すための接続端を有し反応管の出口には生産されたガスを搬出するガス導管が接続されている。反応气体の気体状成分の発熱反応、特に、一酸化炭素、二酸化炭素および水素を含む合成ガスのメタン化のための反応管において、反応管(1)は相前後して接続されている少くとも2つの管部分(7, 10)に分けられ、これらの管部分のうち、反応ガスが流动する方向に見て第一番目の管部分(7)において、この管部分に装入されている固体触媒粒子(13)の等価直径に対するこの管部分の水力学的管直径の比が、次に接続されている第二番目の管部分(10)の水力学的管直径に対するこの管部分(10)の水力学的管直径の比よりも小さいこと、および第一番目の管部分(7)は、反応ガスが第一番目の管部分において許し得る最高の温度に到達した後で第二番目の管部分(10)に移行する時までに、第二番目の管部分中の反応ガスの湿度が許し得る最高の温度よりも低い温度になる様に冷却可能である様な長さ(8)になっていることを特徴とする反応管。

続されている第二番目の管部分に装入されている固体触媒粒子の等価直径に対するこの管部分(10)の水力学的管直径の比よりも小さいこと、および第一番目の管部分(7)は、反応ガスが第一番目の管部分において許し得る最高の温度に到達した後で第二番目の管部分(10)に移行する時までに、第二番目の管部分中の反応ガスの湿度が許し得る最高の温度よりも低い温度になる様に冷却可能である様な長さ(8)になっていることを特徴とする反応管。

2) 第一番目の管部分(7)の中には、発熱反応のための固体触媒粒子のほかに、水力学的管直径を減少させる触媒作用を行わない置換物体が配位されていることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の反応管。

3) 第一番目の管部分(7)は若干個の個々の管から成ることを特徴とする、特許請求の範囲第1または2項記載の反応管。

3. 発明の詳細な説明

本発明は反応气体の気体状成分の間の発熱反

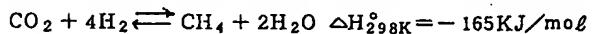
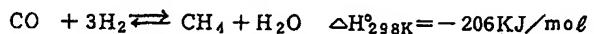
BEST AVAILABLE COPY

応、特に、一酸化炭素、二酸化炭素および水素を含む合成ガスのメタン化のための反応管に関する。反応管の中には固体の触媒の堆積が形成され、固体の触媒の所で反応した反応ガスにより貯流可能であり、そして外側から冷却されている。反応管は反応ガスを導き出すための接続端を有し反応管出口には生産されたガスを搬出するガス導管が結合されている。

固体触媒を用いた発熱気体反応の場合には、一方では、反応熱が固体触媒を許容し難い程過熱させることがない様に留意すべきである。反応熱が放出される速さは反応ガスの状態に依存するほかに、触媒の品質並びに、反応の経過に積極的に関与する触媒の容積に依存する。触媒の温度上昇は外側から反応管を冷却することにより低くおさえられる。他方において、生産されたガスとして引き出される反応生産物は、反応管から取り出される時、前以て与えられた熱力学的平衡状態にあるべきである。その際管の長さと反応管の内部の圧力減少は、代替し得る

如き構造上および経済上の大きさに限定されるべきである。上記の条件を守るため適切な処置は、少くとも部分的には全く相反するものである。

炭酸ガスの多い気体をメタン化するため、この反応を実施するための固体の触媒を充填された一定の直径を有する反応管が公知になっている。大体において水素H₂、一酸化炭素CO、二酸化炭素CO₂、およびメタンCH₄を含む気体がメタン化される。メタン化により例えば燃焼ガスが発生し、この燃焼ガスは自然の発生源から得られる天然ガスに置換えられ、又は例えば西ドイツ特許第1298233号明細書又は西ドイツ国出願公開第1601001号公報に記載されている遠隔エネルギー循環装置の内部でエネルギー担持体として役立つガスが発生する。メタン化の際、固体触媒の所で生起する発熱反応により



気体の内部のCH₄の成分が増加する。発生したガ

スは反応の際に発生した水を分離した後で直ちに天然ガスの配管に供給されるか、又は蒸気を用いた遠隔エネルギー循環装置内で変形される。反応管の内部で発生する熱は冷却装置に送られる。これについては例えば西ドイツ特許公開第2529316号公報、同じく第2949588号公報を参照されたい。

一様な半径の反応管を使用する場合には、品質的に相異なる触媒材料を装入して、上記した如き反応過程を実施するための条件のすべてを満足させることは不可能である。種々異なる触媒材料が反応管の中に装入され、これら触媒材料は反応ガスによって相次いで貯流されるならば、特に個々の触媒層が相異なる老化を示すためそのため触媒の堆積の最高温度が変化するため、反応を実施する場合に著しい不都合が生起する。

本発明の目的は、上記した様な品質の固体触媒を用いながら、反応を、一方では圧力減少を制限しながら固体触媒の過熱を避けることがで

き、そして他方では熱力学的平衡状態にある混合ガスを一定温度で使用可能な如く行わせることである。

上記の目的は冒頭に述べた種類の反応管において、特許請求の範囲第1項に記載された特徴を備えることにより達成される。特許請求の範囲第1項によれば、反応管は相前後して接続された少くとも2つの管部分に分けられ、これらの部分のうち、反応ガスの流动方向に見て第一番目の管部分において、この管部分に装入されている固体触媒粒子の等価直径に対するこの管部分の水力学的管直径の比が、次に接続されている第二番目の管部分に装入されている固体触媒粒子の等価直径に対するこの管部分の水力学的管直径の比よりも小さい。

この際水力学的管直径というのは、次の関係式から得られる一様な直径を有する円筒状導管の直径である。

$$d_h = 4f/U$$

f = 導管の自由流动断面積

$U =$ 自由流動断面の周囲の長さ
である。

等価直径というのは、触媒粒子の体積に等しい球体の直径を指す。即ち等価直径 d_g は球の直径

$$V_k = \frac{1}{6} \pi \cdot d_g^3$$

から、次の関係によって得られる。

$$d_g = \sqrt[3]{6 \cdot V_p / \pi}$$

V_p = 粒子体積

等価直径に対する水力学的管直径の比により、一方では、水力学的管直径が小さくなる程反応熱の導出がよくなることおよび他方では触媒粒子の体積に対する幾何学的表面積の比が反応の際の変換に影響を与えることが考慮される。上記の比の値を決定する場合には、触媒粒子で充填されていない、空の管部分の幾何学的数据を水力学的管直径の計算の基礎にする。触媒粒子の寸法は考慮に入れない。本発明によれば、第一番目の管部分は、反応ガスがこの管部の中

で、許容し得る最高の反応温度に到達した後で、第二番目の管部分へ移行する時までに、第二番目の管部分の中の反応ガスの温度が許容し得る最高温度よりも低い温度になる様に冷却可能である様な長さに形成されている。この際好都合にも、固体触媒の過熱の危険は、大体において反応管の流入口の範囲に存在するという知識から出発することができる。従ってこの範囲で特に多くの熱の除去を考慮しなければならない。次に続く第二番目の管部分では、一定温度のもとで望ましい熱力学的平衡状態が達成されている。この様に反応管を、それぞれ反応の過程に適合する2つの管部分に分けることにより、反応管は比較的短くなり圧力波少も少くなる。

反応管の別の形成が特許請求の範囲第2項に記載されており、それによれば第一番目の管部分に、固体触媒粒子のほかに置換物体を装入し、これら置換物体は管の水力学的管直径を減少させそして発熱反応の際、触媒作用を行わない。粒子の等価直径に対する水力学的管直径の比を

BEST AVAILABLE COPY

決定する場合には、置換物体は専ら水力学的管直径を定める際に考慮される。粒子の等価直径は置換物体の寸法に影響されない。

第一番目の管部分は好都合にも、次に続く管部分よりも小さな管直径を所有している。また反応ガスの流動方向を見て円錐形に拡がっている反応管も考慮される。冷却作用を強めるため、第一番目の管部分は若干個の個々の管に分割することも可能(特許請求の範囲第3項)であり、その際水力学的管直径としては個々の管の水力学的管直径の和が用いられる。

本発明は次の記述において実施例により詳細に説明される。添附図は相異なる直径を有する2つの管部分を有する反応管を略図で示している。

添附図において反応管1が示され、該反応管の流入口2には発熱反応する反応ガスが供給可能になっている。反応管1は反応ガスの成分の反応を促進する固体触媒の堆積3で充填されそして反応管の全長4に亘って外側から冷却され

ている。この実施例では反応管1は、図示されていない圧力容器に取囲まれ、この圧力容器は圧力を加えられた水で充填されている。この水は反応の際に発生する反応熱を吸収して沸とうする。流出口5から生産されたガスがガス導管6を介して引出される。

反応ガスは先づ、第一番目の長さ8の管部分7を貫流する。第一番目の管部分は、反応ガスの流動方向を見て次に続く反応管1の第二の管部分10よりも小さな内部直径9を有している。移行部分11では反応管1は、直径9から直径12に拡大される。2つの管部分7および10はこの実施例では円筒形に形成されている。この場合にはこれら管部分の水力学的管直径は内部直径9および12に等しい。

反応管の内部では、2つの管部分7および10の中に同じ触媒材料から成る固体触媒粒子13が装入されている。一定の触媒材料を使用する際反応の間に発生する触媒の単位質量毎の熱量は、それぞれの個々の反応状態について知られて

る。前記で定められた反応ガス装入量により定められるガス成分および前記で定められた固体触媒体積に対して、第一番目の管部分7の内部の等価直徑に対する水力学的管直徑の比が定められ、斯くして反応管を取囲んでいる圧力容器の中の温度が一定の場合に、固体触媒材料に依存する許し得る最高の温度を超えない様になる。反応ガスは第一番目の管部分7に流入すると、著しく発熱して反応する。最高温度に到達した後で成分の変換率が減少し、反応速度が著しく減少する。

第二番目の管部分10の中では等価直徑に対する水力学的管直徑の比が第一番目の管部分に比較して大なる値になっている。この比の値は、生産されたガスに対して、一定の温度のもとで望ましい熱力学的平衡を設定するために、できる限り短い管の長さで足りる様に定められる。この際第一番目の管部分7の長さは、反応ガスが第二番目の管部分10の中に移行する前に一つの温度まで冷却され、斯くして、僅かな熱量が

単位時間毎に圧力容器の中で沸とうしている水に導き出される第二番目の管部分においても、反応ガスによって許し得る最高の温度を超えることがない様な長さに定められる。

反応管1の第一番目の管部分7は実施例に示した如く唯1本の管のを用いる代りに、若干個の個々の管から形成され、これらの管は反応管の移行部分11の所で第二番目の管部分10に接続される。個々の管は、図示の実施例と同様に、固体触媒粒子が充填されそして冷却のため沸とうする水に没されている。等価直徑に対する水力学的管直徑の比を定めるため、この場合には、第一番目の管部分の水力学的管直徑としてすべての個々の管の水力学的管直徑の和を使用する。水力学的管直徑を減少させるため、反応に対して触媒作用の性質を持たない置換物体を挿入する。

10%CH₄、9%CO、10%CO₂、67%H₂および4%N₂のガス品質の合成ガスを、2つの管部分7および10を有する反応管1の中でメタン化するため、

圧力容器の中に100バアルの水圧が設定される。この圧力のもとで水の沸とう温度は311℃に達する。反応管1は固体触媒粒子で充填され、これらの粒子は高温度メタン化に適合する、ニッケルベース上の陶磁製の触媒材料から成り立っている(Haldor Topsoe A/S, Katolysatormaterial MCR-2x)。円柱形に形成されている触媒粒子は平均直徑と平均的長さが4.3mmである。従って等価直徑d_gは約4.9mmになる。この触媒材料の許し得る最高使用温度は700℃に達する。300℃温度で第一番目の管部分7の中に流入して来る、上記の成分の反応ガスは冷却されずに反応すれば、反応管1の内部で断熱的限界温度として780℃に到達するであろう。生産されたガスの望ましい品質のため流出する生産されたガスは、311℃と最高370℃の間の熱力学的平衡温度にある様に調節される。

上記の様な周囲の条件の制限のもとで、1時間毎に1.8kMの反応ガスを装入するためそして触媒MCR-2xの前記で与えられた反応速度データにより、反応管1の全長は8m、その第一番目の

管部分は3mの長さにして直徑は25mmにて、第二番目の管部分10の直徑は50mmに形成される。

上記実施例と同じ触媒材料であるが、平均直徑と平均的長さが8mmのものが、1時間毎に6.7kMの反応ガスを装入するため次の様な寸法の反応管1が用いられる。即ち、第一番目の管部分7の長さ3m、直徑50mm、第二番目の管部分10の長さ5m、直徑70mm。従って反応管1の全長は8mになる。

上記した実施例と同じ触媒材料を用いそして反応管1を冷却する場合も同じ周囲の条件のもとで、一時間に9kMの反応ガスを装入するため、2種類の粒子の大きさを持つ固体触媒を用いるための反応管が形成される。反応管1の第一番目の管部分7の中には円柱形の固体触媒粒子が平均直徑と平均的長さ8mmを有して挿入され、第二番目の管部分は、平均直徑と平均的長さが4.3mmの固体触媒粒子で充填されている。この場合には第一番目の管部分7の長さは3mでありそして直徑は50mm、第二番目の管部分10の直徑は

70mmになっている。反応管1の全長は7mよりも短かい。反応管1をこの様に形成した場合には、非常に装入量が多いのにもかかわらず、流出する生産されたガスに対して、合成ガスの311℃と370℃の温度範囲における熱力学的平衡に対応する合成が生起する。

4. 図面の簡単な説明

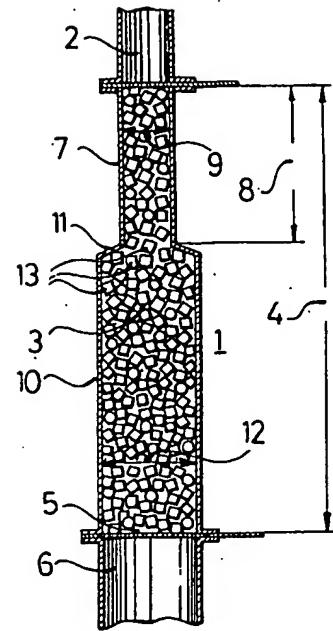
添付図は、相異なる直径を有する2つの管部分を有する反応管を略図にて示したものである。

図において

1 … 反応管、7, 10 … 管部分、8 … 長さ、
13 … 触媒粒子である。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史



BEST AVAILABLE COPY

第1頁の続き

⑦発明者 ベルント・ヘーライン
ドイツ連邦共和国リンニツヒ-
テツツ・アム・フォーゲルトリ-
ーシュ1ペー

⑧出願人 ライニツシェ・ブラウンコレ-
ンウェルケ・アクチエンゲゼル-
シヤフト
ドイツ連邦共和国ケルン41シユ
ツツトゲンウェーク2